

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-096640

(43)Date of publication of application : 14.04.1989

(51)Int.Cl.

G03C 1/00  
 B29C 55/12  
 C08J 5/18  
 G03F 7/00  
 // B29K 67:00  
 B29L 7:00

(21)Application number : 62-253963

(22)Date of filing : 08.10.1987

(71)Applicant : DIAFOIL CO LTD

(72)Inventor : KOTANI SATOYUKI  
 TOMITAKA YOSHINOJO  
 UCHIUMI SHIGEO

## (54) BIAXIAL ORIENTED POLYESTER FILM FOR PHOTORESIST

## (57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the curling of the title film caused by a methylene chloride processing by satisfying specified conditions in the polyester film contg. an org. lubricant at the same time.

CONSTITUTION: The film satisfying the conditions shown by formulas I-III at the same time is used for the biaxial oriented polyester film contg. the org. lubricant. In formulas I-III,  $\Delta P$ ,  $(-n)$  or  $(\theta)$  is a degree of surface orientation, a mean refractive index and a water dropping contact angle (deg), respectively. Thus, the base film for the photoresist having the characteristic difficult to curl in case of removing the polyester film layer from the photosensitive layer by treating a solvent development type photoresist film with the methylene chloride, can be obtd.

0.1 ≤ ΔP ≤ 0.15  
 1.5 ≤ n ≤ 1.6  
 45 ≤ θ ≤ 90

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2000 Japan Patent Office

**(54) BIAXIAL ORIENTED POLYESTER FILM FOR PHOTORESIST**

(11) 1-96640 (A) (43) 14.4.1989 (19) JP  
 (21) Appl. No. 62-253963 (22) 8.10.1987  
 (71) DIAFOIL CO LTD (72) SATOYUKI KOTANI(2)  
 (51) Int. Cl. G03C1/00, B29C55/12, C08J5/18, G03F7/00// B29K67:00, B29L7:00

**PURPOSE:** To prevent the curling of the title film caused by a methylene chloride processing by satisfying specified conditions in the polyester film contg. an org. lubricant at the same time.

**CONSTITUTION:** The film satisfying the conditions shown by formulas I~III at the same time is used for the biaxial oriented polyester film contg. the org. lubricant. In formulas I~III,  $\Delta P$ ,  $(-n)$  or  $(\theta)$  is a degree of surface orientation, a mean refractive index and a water dropping contact angle (deg), respectively. Thus, the base film for the photoresist having the characteristic difficult to curl in case of removing the polyester film layer from the photosensitive layer by treating a solvent development type photoresist film with the methylene chloride, can be obt'd.

$$\begin{aligned} 0.150 &\leq \Delta P \leq 0.180 & I \\ 1.6020 &\leq \bar{n} \leq 1.6100 & II \\ 65 &\leq \theta \leq 90 & III \end{aligned}$$

**(54) BIAXIAL ORIENTED POLYESTER FILM FOR PHOTORESIST**

(11) 1-96641 (A) (43) 14.4.1989 (19) JP  
 (21) Appl. No. 62-253964 (22) 8.10.1987  
 (71) DIAFOIL CO LTD (72) SATOYUKI KOTANI(2)  
 (51) Int. Cl. G03C1/00, B29C55/12, C08J5/18, G03F7/00// B29K67:00, B29L7:00

**PURPOSE:** To prevent the curling of the title film caused by a methylene chloride processing by using a film satisfying specified conditions at the same time.

**CONSTITUTION:** The biaxial oriented polyester film for photoresist satisfying the conditions shown by formulas I~III at the same time is used for the title film. In formulas I~III,  $\Delta P$ ,  $(-n)$  or  $(\theta)$  is a degree of surface orientation, a mean refractive index and a water dropping contact angle (deg), respectively. Thus, the base film for the photoresist having the characteristic difficult to curl in case of removing the polyester film layer from the photosensitive layer by treating a solvent development type photoresist film with the methylene chloride, can be obt'd.

$$\begin{aligned} 0.169 &\leq \Delta P \leq 0.180 & I \\ 1.6060 &\leq \bar{n} \leq 1.6085 & II \\ 50 &\leq \theta < 65 & III \end{aligned}$$

**(54) SILVER HALIDE COLOR NEGATIVE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL**

(11) 1-96642 (A) (43) 14.4.1989 (19) JP  
 (21) Appl. No. 62-253500 (22) 9.10.1987  
 (71) FUJII PHOTO FILM CO LTD (72) SHINPEI IKEGAMI(1)  
 (51) Int. Cl. G03C1/02, G03C1/08

**PURPOSE:** To prevent the deterioration of photographic characteristics of the title material such as the increase of a fogging with age, etc., after producing the material by specifying the weight ratio (Au/Ag) of the gold coated amount to the silver coated amount contd. in a unit area of the photosensitive material.

**CONSTITUTION:** In the material comprising a red photosensitive silver halide emulsion layer, a green photosensitive silver halide emulsion layer and a blue photosensitive silver halide emulsion layer mounted on a supporting body, the weight ratio of gold to silver (Au/Ag) contd. in the photosensitive material per unit area, is set to  $\leq 2.8 \times 10^{-6}$ . And, preferably, the material is effectively gold sensitized with a small amount of a gold compd., and more preferably, the gold and/or the gold compd. which do not exist within a silver halide particle and on the surface of said particle are removed after chemically sensitizing the photosensitive material and before applying the material. Thus, the increase of the fogging and the deterioration of graininess with the age during after producing the photosensitive material and before using the material, can be prevented.

## ⑪ 公開特許公報(A)

平1-96640

⑫ Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 平成1年(1989)4月14日
G 03 C 1/00	3 0 2	7267-2H	
B 29 C 55/12		7446-4F	
C 08 J 5/18	CFD	8720-4F	
G 03 F 7/00		A-6906-2H	
// B 29 K 67:00			
B 29 L 7:00			

4F 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 フォトレジスト用二軸延伸ポリエステルフィルム

⑮ 特 願 昭62-253963

⑯ 出 願 昭62(1987)10月8日

⑰ 発 明 者 小 谷 智 行 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 ダイアホイル株式会社研究所内

⑱ 発 明 者 富 高 吉 之 丞 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 ダイアホイル株式会社研究所内

⑲ 発 明 者 内 海 滋 夫 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 ダイアホイル株式会社研究所内

⑳ 出 願 人 ダイアホイル株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目3番2号

㉑ 代 理 人 弁理士 長谷川 一 外1名

## 明 細 書

## ポリエステルフィルム。

## 1 発明の名称

フォトレジスト用二軸延伸ポリエステルフィルム

## 2 特許請求の範囲

- (1) 有機溶剤を含有するポリエステルフィルムであって、下記式①～③を同時に満足することを特徴とするフォトレジスト用二軸延伸ポリエステルフィルム。

$$0.150 \leq \Delta P \leq 0.180 \quad \cdots \cdots \textcircled{1}$$

$$1.6020 \leq \bar{n} \leq 1.6100 \quad \cdots \cdots \textcircled{2}$$

$$65 \leq \theta \leq 90 \quad \cdots \cdots \textcircled{3}$$

(式中、 $\Delta P$ 、 $\bar{n}$  及び  $\theta$  はそれぞれ面配向度、平均屈折率及び水滴接触角(deg)を表わす。)

- (2) 有機溶剤が脂肪族炭化水素、脂肪酸エステル、アルキレンビス脂肪族アミド及びアルキレンビス芳香族アミドから選ばれた1種以上であり、その含有量が10 ppm以上10000 ppm以下であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のフォトレジスト用二軸延伸

## 3 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明はフォトレジスト用二軸延伸ポリエステルフィルムに関するものであり、詳しくは、溶剤現像型フォトレジストフィルムにおいてポリエステル層を現像前に感光層から塩化メチレンで処理し除去する際、カールし難い特性を有する二軸延伸ポリエステルフィルムに関するものである。

## 〔従来の技術と解決すべき問題点〕

ポリエステル二軸延伸フィルムは耐熱性、機械的性質、耐薬品性等に優れているためフォトレジスト用ベースフィルムとして需要が急増している。

ところで溶剤現像型フォトレジストフィルムは、現像前にポリエステル層を感光層から塩化メチレンで処理して除去する工程があるが、この工程においてフィルムは感光層側にカールしてくる。このカールの度合いが著しいときには、

現像に支障をきたす場合があり、非常に重大な問題点となっている。このため、フィルムを塩化メチレンで処理してもカールし難い特性を有するポリエステルフィルムの開発が強く要望されている。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは上記問題点に鑑み鋭意検討した結果、有機滑剤を含有する二軸延伸ポリエステルフィルムのうち、ある特定の物性を満たすフィルムが塩化メチレンに浸漬しても、カールし難い特性を有することを見出した。

即ち、本発明の要旨は、有機滑剤を含有するフィルムであって、下記式①～③を同時に満足することを特徴とするフォトレジスト用二軸延伸ポリエステルフィルムに存する。

$$0.150 \leq \Delta P \leq 0.180 \quad \cdots \cdots \textcircled{1}$$

$$1.6020 \leq \bar{n} \leq 1.6100 \quad \cdots \cdots \textcircled{2}$$

$$65 \leq \theta \leq 90 \quad \cdots \cdots \textcircled{3}$$

~~に存する。~~

(式中、 $\Delta P$ 、 $\bar{n}$  及び  $\theta$  はそれぞれ面配向度、

レート等であり、例えばポリエチレンテレフタレートあるいはポリエチレン-2,6-ナフタレートはテレフタル酸あるいはナフタレン-2,6-ジカルボン酸とエチレングリコールとが結合したポリエステルのみならず繰り返し単位の50モル%以上がエチレンテレフタレートあるいはエチレン-2,6-ナフタレート単位より成り繰り返し単位の30モル%以下が他の成分である共重合ポリエステル、またはこれらのポリエステルに他のポリマーを添加、混合した混合ポリエステルである。

また、本発明においてはポリエステルの重合度が低すぎると機械的特性が低下するので、その固有粘度は0.40以上、好ましくは0.50～0.90、更に好ましくは0.55～0.85のものである。

また、滑り性を付与するために微粒子を含有せしめることが出来る。滑り性を付与する微粒子としては、例えば、カオリン、クレイ、炭酸カルシウム、酸化ケイ素等の公知の不活性外部

平均屈折率及び水滴接触角(deg)を要す。)

以下本発明を更に詳細に説明する。

本発明にいうポリエステルとは、テレフタル酸、イソフタル酸及びナフタレン-2,6-ジカルボン酸の如き芳香族ジカルボン酸又はそのエステルとエチレングリコール、ジエチレングリコール、テトラメチレングリコール及びネオペンチルグリコール等のジオールとを重縮合させて得ることの出来る結晶性芳香族ポリエステルである。該ポリエステルは芳香族ジカルボン酸とグリコールを直接重縮合させて得られる他、芳香族ジカルボン酸ジアルキルエステルとグリコールをエステル交換反応させた後、重縮合せしめるあるいは芳香族ジカルボン酸のジグリコールエステルを重縮合せしめる等の方法によっても得られる。

かかるポリマーの代表的なものとして、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート及びポリテトラメチレン-2,6-ナフタ

酸が挙げられる。

本発明は面配向度( $\Delta P$ )が0.150～0.180の範囲でなければならない。面配向度( $\Delta P$ )が0.150未満ではカールの度合が大きくなり不適当である。

また、本発明の平均屈折率( $\bar{n}$ )は1.6020～1.6100の範囲でなければならない。好ましくは1.6050～1.6100の範囲である。

平均屈折率( $\bar{n}$ )が1.6020未満ではカールの度合が大きくなり不適当である。一方、平均屈折率( $\bar{n}$ )が1.6100を超えると、フィルム強度が低下すると共にカールの度合が大きくなり不適当である。

更に、本発明のフィルムは、水滴接触角( $\theta$ )が65°≤θ≤90°を満足しなければならない。好ましくは70°≤θ≤90°である。更に好ましくは70°≤θ≤80°である。水滴接触角( $\theta$ )が90°を超えると、余りに疎水的になりすぎて、感光層との密着性が悪化するため不適当である。

本発明フィルムがカールし難い特性を有する

理由は、必ずしも明らかではないが、以下のよう  
に考えられる。つまり塩化メチレンにポリエ  
ステルフィルムを浸漬した際、ポリエステルの  
非晶部に塩化メチレン分子が侵入し、ポリエ  
ステルの溶媒結晶化が進み、それにより片面の結晶  
化が進み表裏で結晶性の差が生じてコート面側  
にカールしてくるものと考えられる。

それ故、フィルムにカールし難い特性を付与  
するためには、ポリエステルの結晶性を高めて非  
晶部を少なくするか、或いは、非晶部の配向を高  
めたり、フィルムの疎水性を高めたりすること  
によって塩化メチレン分子がポリエステル分子  
鎖中に侵入し難くすればよいと考えられる。

次に、本発明フィルムの製造方法を具体的に  
述べる。

本発明では、水滴接触角( $\theta$ )が前記した特定  
範囲のフィルムを得るために、原料ポリエステ  
ルに有機滑剤を配合して用いる。

有機滑剤は、脂肪酸炭化水素、脂肪酸エス

ル、アルキレンビス脂肪酸アミド、アルキレン  
ビス芳香族アミド等がすすめられる。更に好ま  
しくはアルキレンビス脂肪酸アミド、アルキレ  
ンビス芳香族アミドである。アルキレンビス脂  
肪族アミド、アルキレンビス芳香族アミドとし  
ては、ヘキサメチレンビスベヘンアミド、ヘキ  
サメチレンビスステアシルアミド、N,N'-ジス  
テアシルテレフタルアミド等が挙げられる。

これらの滑剤はすべて水滴接触角( $\theta$ )が $65$   
~ $90$ の範囲内にある。添加量としてはポリエ  
ステルに対し、 $10$  ppm以上 $10000$  ppm以下  
である。好ましくは $20$  ppm以上 $2000$  ppm  
以下である。更に好ましくは $30$  ppm以上  
 $1000$  ppm以下である。

$10$  ppm以下では、効果が極めて小さく、逆  
に $10000$  ppm以上では、フィルム表面に滑剤  
がブリードアウトする恐れがある。

有機滑剤を含む原料ポリエステルは、先ず、  
通常 $250 \sim 320$ ℃の範囲の温度で押出機より  
シート状に押し出され、約 $70$ ℃以下の温度

に冷却されて実質的に無定形のシートにされる。  
次いで、かかるシートは、縦及び横方向に $10$   
倍以上、好ましくは $12$ 倍以上に延伸して二軸  
配向ポリエステルフィルムとされ、更に $200$   
~ $260$ ℃の範囲の温度で熱処理される。

尚、フィルムの厚さは、通常 $10 \sim 100$   $\mu$ m、  
好ましくは、 $10 \sim 50$   $\mu$ mの範囲とされる。

#### 〔実施例〕

以下に実施例にて本発明を具体的に説明する  
が本発明はこれら実施例のみに限定されるもの  
ではない。

なお、フィルムの評価方法を以下に示す。

(1) 塩化メチレンに浸漬した際のフィルムのカ  
ールしやすさの評価

塩化メチレンで満たした容器に、縦 $150$   
mm、横 $200$ mmの評価フィルムを片面が浸漬  
するよう設置し室温にて $60$ 秒間塩化メチレ  
ンにフィルムの片面を浸漬した。

その後フィルムを室温にて乾燥し、 $20$ 時  
間放置した。塩化メチレンを浸漬した側の縦

方向にカールしたフィルムのカールの度合を  
目視で評価し、以下のランクに分類した。

- ランク：◎ (極めて良好)  
ランク：○ (良好)  
ランク：△ (やや不良)  
ランク：× (不良)

(2) 面配向度及び平均屈折率

フィルムの屈折率の測定は、アタゴ聯製ア  
ッペの屈折計を使用し、光源にはナトリウム  
ランプを用いて行なった。

フィルム面内の最大の屈折率 $\eta_f$ 、それに  
直角方向の屈折率 $\eta_\beta$ 及び厚さ方向の屈折  
率 $\eta_\alpha$ を求め、面配向度及び平均屈折率を算  
出した。

$$\text{面配向度 } \Delta P = \frac{\eta_f + \eta_\beta}{2} - \eta_\alpha$$

$$\text{平均屈折率 } \bar{n} = \frac{\eta_f + \eta_\beta + \eta_\alpha}{3}$$

(3) 水滴接触角

蒸留水を用い、 $20$ ℃湿度 $65\%$ の条件下フ

フィルムと水滴との接触角をエルマ光学製ゴニオメーターで測定した。水滴の直径は約 2 mm である。

#### (4) 極限粘度 [η]

ポリマー / 8 をフェノール / テトラクロルエタン = 50 / 50 (重量比) の混合溶媒 100 ml に溶解し落下式粘度計を用い 30℃ で測定した。

次に、実施例及び比較例で用いたフィルムの製造方法を示す。

#### 実施例 1

1.3 μ の SiO<sub>2</sub> が 90 ppm、一次粒径 30 nm の SiO<sub>2</sub> が 100 ppm、ヘキサメチレンビスベンズアミド (有機滑剤) が 300 ppm となるように調整したポリエチレンテレフタレート樹脂を常法により乾燥し 270℃ で熔融押出し冷却固化し無定形シートを得た。

上記の無定形シートを縦方向に 3.9 倍、横方向に 4.0 倍延伸した後 235℃ で熱固定して二軸延伸フィルムを得た。得られたフィルムの物

#### 比較例 4

実施例 1 において熱固定温度を、195℃ とする以外は、実施例 1 と同様にしてフィルムを得た。得られたフィルムの物性及び特性を表 1 に示す。

#### 比較例 5

実施例 1 において熱固定温度を 252℃ とする以外は実施例 1 と同様にして比較例 5 を製膜したが破断が多く、長尺サンプルが得られなかった。

尚、実施例及び比較例で示した全ての二軸延伸フィルムの厚さは 25 μ である。

性、及び特性を表 1 に示す。

#### 実施例 2、3

実施例 1 において熱固定温度を 232℃、242℃ とした以外は、実施例 1 と同様に製膜してフィルムを得た。得られたフィルムの物性及び特性を表 1 に示す。

#### 実施例 4

実施例 2 において有機滑剤を 500 ppm にした以外は、実施例 2 と同様に製膜してフィルムを得た。得られたフィルムの物性及び特性を表 1 に示す。

#### 比較例 1、2

実施例 1、2 において有機滑剤を含まない以外は実施例 1、2 と同様に製膜しフィルムを得た。得られたフィルムの物性及び特性を表 1 に示す。

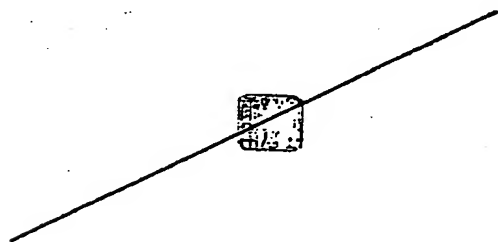
比較例 3 において縦延伸倍率 3.0 倍、横延伸倍率 3.0 倍とする以外は比較例 2 と同様に製膜しフィルムを得た。得られたフィルムの物性及び特性を表 1 に示す。

表 1

	面配向度 ΔP	平均屈折率 $\bar{n}$	水滴接触角 θ(deg)	カール度合 ランク
実施例 1	0.148	1.6038	73	○~◎
2	0.170	1.6047	74	◎
3	0.166	1.6062	73	◎
4	0.170	1.6052	78	◎
比較例 1	0.148	1.6038	59	△
2	0.170	1.6046	62	△
3	0.145	1.6047	58	×
4	0.168	1.6000	72	△
5	0.160	1.6101	74	△

#### 〔発明の効果〕

本発明によれば、溶剤現像型フォトリソストフィルムにおいて、塩化メチレンで処理してポリエステル層を感光層から除去する際カーンし難い特性を有するフォトリソスト用ベースフィ



ルムを製造することができその工業的価値は高い。

出願人 ダイアホイル株式会社

代理人 弁理士 長谷川 一

ほかノ名